

(19) Patent Office of Japan (JP)(11) Publication of Patent Application: Showa 50-25608

(43) Publication: Showa 50 (1975) 3.18

Int. CL. 5 ID Code Office Cont'l No. Japanese Classification

**C 03 C 3/12 6730 41
7417 41**

**20 (3) C12P
21 A2**

Verification request: Not requested

Number of pages (total of 5 pages)

(21) Filed Number: Application Showa 48-75645

(22) Filed Date: Showa 48 (1973) 7.6

(71) Patent Assignee: (Toho) Research Institute Iron and Steel

JP 50-25608

[Note: Very poor copy of the original. Names, addresses, company names and brand names are translated in the most common manner. Japanese language does not have singular or plural words unless otherwise specified by a numeral prefix or a general form of plurality suffix.]

Description of the Invention**1. Name of the Invention****Manufacturing Method for High Melt Point Glass Body****2. Scope of the Claims**

Manufacturing method for the preparation of high melt point glass body characterized by the fact that a sintered body from a mixed material that is an $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ system (where Ln represents rare earth metal element and yttrium element), which is difficult to form a glass state, and which is formed as relative to the fine powder material of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, one type or two or more types of any Ln_2O_3 fine powder materials, are added, is heated at a temperature of approximately 2500°C or higher, and preferably at a temperature of 3000°C or higher using an arc plasma flame, and it is melted, and this is then rapidly cooled and a transparent to visible light beam ceramics glass body is obtained continuously.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention is an invention about a large scale manufacturing method where a high melting point oxide material, which is difficult to form a glass state, and its system, are melted by using an arc plasma flame and this material is supplied in the gap between cooling rolls that are rotating at a high speed, and it is rapidly cooled and it becomes a material in a glass state, and a ceramic glass body that is transparent to visible light is obtained.

Among the many oxide compounds, as it is well known, as the components that easily form a glass state there are B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , etc. The present invention is an invention whereby relative to this, improves the rapid cooling methods used according to the previous technology relative to the oxide compounds and their systems, which are difficult to form a glass state, like for example, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ (where Ln represents rare earth metal element and yttrium element), and it uses an arc plasma flame and an impact quenching etc., high speed cooling method, and it realizes a new Al-Ln-O glass state.

Namely, it is an invention that suggests a manufacturing method for the preparation of a glass body from an $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ system (where Ln represents rare earth metal

element and yttrium element), which has been said to be difficult to form a glass state according to the previous technology, and according to the present invention, first a sintered body which is formed as relative to the fine powder material of α - Al_2O_3 , one type or two or more types of any Ln_2O_3 fine powder materials, are added, is heated at a temperature of approximately 2500°C or higher, and preferably at a temperature of 3000°C or higher using an arc plasma flame, and it is melted, and this is then rapidly cooled, for example by the method where it is supplied in the gap between cooling rolls rotating at a high speed, and a transparent to visible light beam ceramics glass body is obtained continuously.

Here below, an explanation will be provided relative to the manufacturing of Al_2O_3 - Ln_2O_3 system glass body.

Granulated below 325 mesh (45 microns), fine powder form, high melting point oxides of α - Al_2O_3 and Ln_2O_3 were mixed at different mole ratios, and sintered bodies with a cylindrical shape with dimensions of 3 mm diameter x 30 mm, were formed. This sintered bodies were placed in a chuck and their edges were melted by a two stand arc plasma flame and the molten material flowed in the gap between two rotating at a high speed rollers of an inner part cooling device and by that it was possible to produce a transparent to the visible light experimental material with a thickness of approximately 1 micron and a diameter of approximately 50 mm. Regarding the mole ratio of the α - Al_2O_3 and the Ln_2O_3 in this case, it is preferred that the ratio of the Ln_2O_3 relative to 1 mole of α - Al_2O_3 be within the range of 0.1 - 10 moles. Naturally, when both materials are used individually a glass body is not obtained. The fact whether or not the obtained by this method experimental material is a glass material was studied by using a polarized light microscope, an X-Ray diffraction and an electron microscope. According to the method using a polarized light microscope, the experimental material was placed in the space between orthogonal Nicol and an orthoscopic observation was conducted. For the experimental material, even if the stage was rotated, a change in the image contrast was not observed. Then, for the X ray diffraction image and for the electron beam diffraction image, only a halo image was observed. In the viewing field by the electron microscope there was no intervening material observed. In Figure 1 the electron beam diffraction image (Figure 1 - 1) of the experimental material from the Al-Ln-O system and its planar viewing field image (Figure 1 - 2), are presented. The phenomenon of crystallization of the Al-Ln-O system experimental material by subjecting it to a thermal treatment at a temperature of 1000°C for different number of hours was studied by using X ray diffraction. The results from that are shown in Figure 2. From the above-described observations it is possible to determine that the experimental material obtained by using the above-described equipment is a glass material. Regarding such glass material, it is possible to obtain various compositions of the Al-Ln-O system, and the elements that are represented by the above described Ln are La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu and Y. Regarding the produced glass material, it is transparent relative to visible light, and also, regarding the Ln element, usually, the elements that are present in a third valency are stable, however, among the Al-Ln-O glass materials, the materials where Ln is Sm, Eu and Yb and these elements are present in a bivalent state, it is

considered that a coloration is developed. In Figure 3 the obtained glass material is presented.

The coloration of the obtained Ln-Al-O system glass is according to the described here below.

<u>Ln-Al-O</u>	<u>Color</u>
La-Al-O	colorless
Ce-Al-O	colorless
Pr-Al-O	pale green color
Nd-Al-O	pale blue color
Sm-Al-O	brown color
Eu-Al-O	pale yellow color
Gd-Al-O	colorless
Tb-Al-O	colorless
Dy-Al-O	colorless
Ho-Al-O	colorless
Er-Al-O	pale orange color
Tm-Al-O	colorless
Yb-Al-O	pale brown color
Lu-Al-O	colorless
Y-Al-O	colorless

Regarding the glass materials that is obtained by using the above described glass material manufacturing installation, and using an oxide material or its system that are difficult to form a glass state irrespective of the type of the used Al-Ln-O system, it is anticipated that they are materials that have properties that are different from those of the glass materials obtained according to the previous technology from glass, B₂O₃, SiO₂, etc., and it is considered that from the standpoint of the optical, electric and magnetic properties, they are materials that can play an extremely important role in the different aspects of the electronic memory related technologies and also in other processing technologies.

Practical Examples

The manufacturing of high melting point ceramic glass materials uses the equipment presented according to Figure 4. Here below an explanation will be provided by using the figure.

In the figure, 1 represents a chuck whereby in order to produce the glass material, the sintered body experimental material can be moved in the up and down direction within the diagram. Also, in the figure, 2 represents the sintered rod. The material used in order to obtain the glass material, is a material where less than 325 mesh dispersity, fine powder form α -Al₂O₃ and Ln₂O₃, for example, La₂O₃, powder are weighed at the

corresponding mole ratio, and after that these are well mixed and combined by using a mixing device, and this material is press molded in a cylindrical shape with dimensions of 3 mm diameter x 50 mm, and this cylinder shape material is sintered at a temperature of approximately 1000°C for a period of 20 hours in an air atmosphere. The cylinder shaped sintered material body 2 is grasped by the chuck 1 so that, as shown according to the presented in Figure 1, its front end is introduced into an arc plasma flame. 3 represents argon arc plasma flame (with a temperature of at or above approximately 3000°C), and it is at a temperature of approximately 2500°C or above, and preferably, it is at or above approximately 3000°C. 4 represents the arc plasma nozzle, 5 represents the roller where the inner part is cooled by water, and that rotates at 1000 rpm or higher, and where by the motion in the left and right direction, it is possible to adjust the thickness of the glass material. The molten material obtained from the sintered body enters in the gap between the two rollers that are rotating at a speed of approximately 1000 rpm, and from the rollers, a transparent glass material with a thickness of approximately 1 micron, is obtained. The obtained glass material has a diameter in the range of 50 ~ 100 mm. Moreover, the details of the cooling part are shown in Figure 5. 6 (in Figure 4) represents the experimental material controlling device, 7 represents the produced glass material. This glass material is collected in the receptacle tray 8.

In Figure 5, 9 represents the motor used for the rotation, 10 represents the entrance in the cooling part where the cooling part used cooling water is transported, 11 represents its exit opening. The cooling water enters through the above described opening 10 close to the roller inside part separation wall 12 and it cools the roller surface. The water that has a somewhat higher temperature is directed to exit through the exit opening 11 by 13, which is close to the axis part.

Moreover, in Figure 6, a schematic diagram is shown of the essential parts of the device generating the above described argon arc plasma. If we are to provide a simple description, through the protection gas nozzle 14, as a protective gas 15, for example, a mixed gas containing 93 volume % Ar and 7 volume % H₂ is used. 16 represents the melt injection head, 17 represents the cooling water. 18 represents the plasma gas (Ar), 19 represents the tungsten electrode (- electrode), 20 represents a high frequency wave, 21 represents the electric source for the pilot arc, 23 represents the electric source for the melt injection arc. 23 represents a switch, 24 represents an arc plasma flame, 25 represents a (+electrode).

After that, the glass material that is obtained by using this equipment is presented in Figure 3.

In the case of this glass material, it can obtained from all rare earth type elements and yttrium element (Y) and also, it can obtained from almost all the mole ratios of the α -Al₂O₃ and Ln₂O₃, however, it is preferred that relative to 1 mole of the α -Al₂O₃, the amount of the Ln₂O₃ is within the range of 0.1 ~ 10 moles. The confirmation of the glass state of the material was conducted by using polarized light microscope, X ray diffraction and electron beam diffraction.

In the above described Figure 1, the electron beam diffraction pattern and the microscopic image of the glass material obtained as $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ln}_2\text{O}_3 = 6:1$ are weighed, as a representative example of the Al-Ln-O system, are shown. For the electron microscope a manufactured by Nippon Denko Company, 200 kV microscope, was used. Regarding the electron beam diffraction image, it was projected at an acceleration electric potential of 150 kV, and it showed a typical halo image. The fact that this halo image was obtained indicates that the obtained experimental material is a glass material. Regarding the electron microscopic image, it is an image obtained by a bright viewing field image at a magnification of 62,000 times. From this image it is seen that there are no intervening materials present at all and this indicates that the obtained glass material is a microscopically good glass material. Then, by the observation through a polarized light microscope, it is confirmed that even when the experimental material is rotated, there is no change in the contrast at all, and this indicates that macroscopically also it is a good glass material. Also, in Figure 2, the results are shown from a measurement conducted by an X-ray diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ relative to the manufactured glass material after it has been subjected to a thermal treatment for the time period as shown in the figure, and this studies the conditions of the crystallization.

As it has been described here above, according to the present invention it is possible to suggest a manufacturing method for the preparation of high melt point glass body characterized by the fact that a sintered body from a mixed material that is an $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ system (where Ln represents rare earth metal element and yttrium element), which is difficult to form a glass state, and which is formed as relative to the fine powder material of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, one type or two or more types of any Ln_2O_3 fine powder materials, are added, is heated at a temperature of approximately 2500°C or higher, and preferably at a temperature of 3000°C or higher using an arc plasma flame, and it is melted, and this is then rapidly cooled by using for example a method where this molten material is rapidly cooled in the space between rotating at a high speed cooling rollers and a transparent to visible light beam ceramics glass body is obtained continuously.

Here above, mainly, a practical example was described where La_2O_3 was used as the Ln_2O_3 , and also, as the rapid cooling method for the material that has been melted by the argon arc plasma, water cooled type, high-speed rotating rollers were used, however, after this, as other practical example, there is the example where Nd_2O_3 was used as the Ln_2O_3 , and where for the rapid cooling method, the equipment shown according to Figure 7, that has a structure formed from a water cooled piston 26 and an anvil 27, was used.

Regarding the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Nd_2O_3 that are used as the material, they are both materials where the purity level is at least 99.9 % or higher, and also, they are materials that are in a fine powder form. The mole ratio of both materials, namely, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Nd}_2\text{O}_3 = x : 1$, where x was within the range of 1 and 10. Both materials were well pulverized, mixed and combined, and they were subjected to an elevated pressure of 4 ton/cm², and pellets with a thickness of 1 mm and a diameter of 5 mm, were formed. These pellets were sintered in an air atmosphere at a temperature of 1000°C for a period of 5 hours. The pellets 28 of this sintered experimental material were placed inside a manufactured from

Cu piston, as shown according to Figure 7, and they were melted by the plasma flame 25 until the experimental material formed a spherical shape. While heating by using the plasma flame 25, the water cooled by the cooling water 30 piston 26 and the manufactured from copper anvil 27 are operated by the spring 31 and the electro-magnet (not shown in the figure), and the molten material is enclosed in the space between the two and it is rapidly cooled. Moreover, in this case, the above described plasma flame 25 is discharged from the plasma torch 32.

Regarding the produced glass material, at a diameter of approximately 5 mm and a thickness of approximately 1 micron, it is a material that is transparent to visible light beam. The glass material obtained from the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Nd}_2\text{O}_3 = 6 : 1$ experimental material was subjected to a an orthoscopic observation by the polarized light microscopic method, in the space between orthogonal Nicol, and the same way as in the above described practical example, even if the stage was rotated, there was no change in the image contrast. Then, through the X ray diffraction pattern, and the electron beam diffraction image, only a halo pattern was observed. Then, when using an electron microscope, in the bright viewing field image there were no intervening materials observed. Figure 8 is a diagram presenting the results from the X ray diffraction studies of the crystallization phenomenon in the case when the above described Al-Nd-O system experimental material was annealed at a temperature of 1000°C for different number of hours (CuK α radiation, (using Ni filter), pulse height analysis).

From the above described it is confirmed that the isotropic properties possessing materials that are obtained from the $6\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{Nd}_2\text{O}_3$ obtained from each of the above described experimental materials, are glass materials.

4. Brief Explanation of the Figures

Figure 1-1 represents the electron beam diffraction pattern (150 kV) of the Al-La-O type glass material; Figure 1-2 represents its bright viewing field pattern ($\times 62500$); Figure 2 represents the results from the measurement of the crystallization of the Al-La-O type glass by the X ray diffraction method. Figure 3 represents a photograph of a thin piece of the Al-Ln-O type glass material. Figure 4 represents the glass material manufacturing equipment according to the first practical example of the present invention. Figure 5 represents a front view diagram where one part of the inner part of the cooling roller 5 from Figure 4, has been cut open. Figure 6 represents a schematic diagram showing the essential parts of the argon arc plasma generating equipment according to the present invention. Figure 7 is a glass manufacturing equipment related to another practical implementation example according to the present invention. Figure 8 is a line chart diagram showing the results from the X ray diffraction measurements of the crystallization of the same Al-Nd-O type glass.

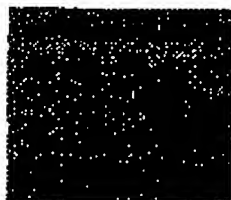
- 1.....chuck for the sintered body of the experimental material,
- 2.....sintered rod, 3.....argon arc plasma flame,
- 4.....arc plasma nozzle, 5.....cooling roller,
- 6.....experimental material controlling device,

7.....synthesized glass material, 8.....glass material
 receptacle tray, 9.....motor, 10.....cooling water entrance
 opening, 11.....cooling water exit opening,
 12.....inner part perimeter vicinity, 13.....inner part
 axis vicinity, 14.....protective gas nozzle,
 15.....protective gas, 16.....discharge
 head, 17.....cooling water, 18.....plasma gas (Ar),
 19.....tungsten electrode (- electrode), 20.....high
 frequency, 21.....electric source for the pilot arc,
 22.....electric source for the melt radiation arc,
 23.....switch, 24.....arc plasma flame,
 25.....roller (+ electrode), 26.....piston,
 27.....anvil, 28.....pellets, 29.....plasma flame,
 30.....cooling water, 31.....spring,
 32.....plasma torch.

第 1 図-1

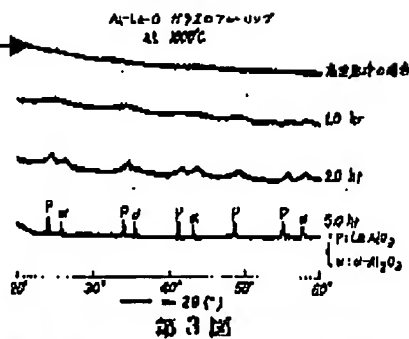


第 1 図-2

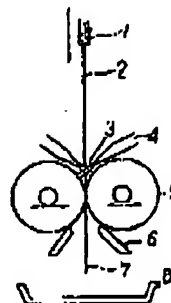


第 2 圖

In the case of high frequency



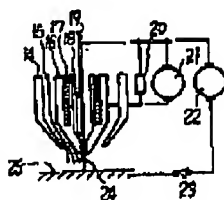
第 4 圖



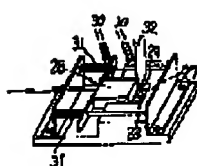
第5回



第 6 図

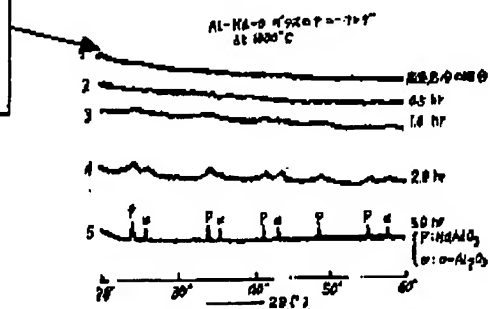


第 7 圖



第四

In the case of high frequency



5 政府審判の12年

分	國	幣	目	1	4
分	國		目	1	4
分	國	市	目	1	4
分	國	信	目	1	4

且、由該以外の興業台、特許出願人または代理人
以、署名す

天 津 市 南 开 区 南 开 大 学 南 开 大 学 南 开 大 学

27
 28
 29
 30
 31
 32
 33
 34
 35
 36
 37
 38
 39
 40
 41
 42
 43
 44
 45
 46
 47
 48
 49
 50
 51
 52
 53
 54
 55
 56
 57
 58
 59
 60
 61
 62
 63
 64
 65
 66
 67
 68
 69
 70
 71
 72
 73
 74
 75
 76
 77
 78
 79
 80
 81
 82
 83
 84
 85
 86
 87
 88
 89
 90
 91
 92
 93
 94
 95
 96
 97
 98
 99
 100
 101
 102
 103
 104
 105
 106
 107
 108
 109
 110
 111
 112
 113
 114
 115
 116
 117
 118
 119
 120
 121
 122
 123
 124
 125
 126
 127
 128
 129
 130
 131
 132
 133
 134
 135
 136
 137
 138
 139
 140
 141
 142
 143
 144
 145
 146
 147
 148
 149
 150
 151
 152
 153
 154
 155
 156
 157
 158
 159
 160
 161
 162
 163
 164
 165
 166
 167
 168
 169
 170
 171
 172
 173
 174
 175
 176
 177
 178
 179
 180
 181
 182
 183
 184
 185
 186
 187
 188
 189
 190
 191
 192
 193
 194
 195
 196
 197
 198
 199
 200
 201
 202
 203
 204
 205
 206
 207
 208
 209
 210
 211
 212
 213
 214
 215
 216
 217
 218
 219
 220
 221
 222
 223
 224
 225
 226
 227
 228
 229
 230
 231
 232
 233
 234
 235
 236
 237
 238
 239
 240
 241
 242
 243
 244
 245
 246
 247
 248
 249
 250
 251
 252
 253
 254
 255
 256
 257
 258
 259
 260
 261
 262
 263
 264
 265
 266
 267
 268
 269
 270
 271
 272
 273
 274
 275
 276
 277
 278
 279
 280
 281
 282
 283
 284
 285
 286
 287
 288
 289
 290
 291
 292
 293
 294
 295
 296
 297
 298
 299
 300
 301
 302
 303
 304
 305
 306
 307
 308
 309
 310
 311
 312
 313
 314
 315
 316
 317
 318
 319
 320
 321
 322
 323
 324
 325
 326
 327
 328
 329
 330
 331
 332
 333
 334
 335
 336
 337
 338
 339
 340
 341
 342
 343
 344
 345
 346
 347
 348
 349
 350
 351
 352
 353
 354
 355
 356
 357
 358
 359
 360
 361
 362
 363
 364
 365
 366
 367
 368
 369
 370
 371
 372
 373
 374
 375
 376
 377
 378
 379
 380
 381
 382
 383
 384
 385
 386
 387
 388
 389
 390
 391
 392
 393
 394
 395
 396
 397
 398
 399
 400
 401
 402
 403
 404
 405
 406
 407
 408
 409
 410
 411
 412
 413
 414
 415
 416
 417
 418
 419
 420
 421
 422
 423
 424
 425
 426
 427
 428
 429
 430
 431
 432
 433
 434
 435
 436
 437
 438
 439
 440
 441
 442
 443
 444
 445
 446
 447
 448
 449
 450
 451
 452
 453
 454
 455
 456
 457
 458
 459
 460
 461
 462
 463
 464
 465
 466
 467
 468
 469
 470
 471
 472
 473
 474
 475
 476
 477
 478
 479
 480
 481
 482
 483
 484
 485
 486
 487
 488
 489
 490
 491
 492
 493
 494
 495
 496
 497
 498
 499
 500
 501
 502
 503
 504
 505
 506
 507
 508
 509
 510
 511
 512
 513
 514
 515
 516
 517
 518
 519
 520
 521
 522
 523
 524
 525
 526
 527
 528
 529
 530
 531
 532
 533
 534
 535
 536
 537
 538
 539
 540
 541
 542
 543
 544
 545
 546
 547

姓名 沈 强 性别 男 出生日期 1981.01.01 民族 汉族
 籍贯 浙江省宁波市 文化程度 高中 职业 学生
 家庭住址 浙江省宁波市江北区 联系电话 0574-88888888
 电子邮箱 123456789@163.com 身份证号 330201198101010000

5. Record of the Appended documents

(1) Description	1 copy
(2) Figures	1 copy
(3) Application copy	1 original
(4) Power of attorney	1 copy

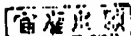
6. Other than the above described invention authors, patent applicants or representatives

Patent Assignee: (Toho) Research Institute Iron and Steel

Translated by Albena Blagev ((651) 735-1461 (h), (651) 704-7946 (w))

12/07/04

記入



特 許 願

特許庁長官 三 電 申 告 限

1. 発明の名称

高融点セラミックスのガラス体の製造方法

2. 発 明 者

高融点セラミックスのガラス体の製造方法

特 許 庁
出 願 第 2 号
特 許 願 第 1 号

3. 特許出願人

高融点セラミックスのガラス体の製造方法

代 理 人

4. 代 理 人

所 東京都千代田区有明2丁目2番4号

(5925) 氏 名 井 野 士 村 曉 秀



⑨ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 50-25608

⑬公開日 昭50.(1975) 3. 18

⑭特願昭 48-75645

⑯出願日 昭48.(1973) 7. 6

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

6730 41

7417 41

⑫日本分類

2D06C12P

21 A2

⑬ Int. Cl?

C03C 3/12

明 細 書

1. 発明の名称 高融点セラミックスのガラス体の製造方法

2. 特許請求の範囲

ガラス状態になりにくい $Al_2O_3-Ln_2O_3$ 系 (但し Ln は稀土類元素およびイットリウム元素を示す) の高融点融化物において微粉状 $U-Al_2O_3$ に対し Ln_2O_3 の何れか1種又は2種以上から成る微粉末を加えて成る混合物の焼結体をアークプラズマフレームにて約 3500℃ 以上好ましくは約 3000℃ 以上に加熱熔融せしめ、これを高速度冷却せしめ可視光線にて透明なセラミックスガラス体を連続的に得ることを特徴とする高融点セラミックスのガラス体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はガラス状態になりにくい高融点融化物及びその系をアークプラズマフレームにより熔融し、之を高速度冷却する冷却ロール間に供給し、高速度冷却してガラス状態とし、可視光線に対して透明なセラミックスガラス体を大量に製造する方

法に関するものである。

多くの融化物の中でガラス状態になりやすい成分は、周知のように B_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 As_2O_5 等である。本発明はこれに反して、炭からガラス状態になり難いとしていた融化物及びその系、例えば $Al_2O_3-Ln_2O_3$ 系 (Ln は稀土類元素およびイットリウム元素を示す) を、従来の冷却方法を変更し、アークプラズマフレームとインパクトエッチング等の高速度冷却法を使用して、初めて $Al-Ln-O$ 系のガラス状態を實現しようとするものである。

すなわち、従来からガラス状態になりにくいと称せられていた $Al_2O_3-Ln_2O_3$ 系 (ここで Ln は稀土類元素およびイットリウム元素を示す) のガラス体の製造方法を提供しようとするものであり、本発明では先づ、微粉状 $U-Al_2O_3$ に対し Ln_2O_3 の何れか1種又は2種以上の微粉末を加えて成る混合物の焼結体をアークプラズマフレームにて約 3500℃ 以上好ましくは約 3000℃ 以上に加熱熔融せしめ、これを例えば高速度冷却ロール間にて

急冷せしめる如き高速冷却方法によつて急冷せしめ、可視光線にて透明なセラミックスガラス体を系統的に得られるようにしたものである。

以下 Al_2O_3 - Ln_2O_3 系のガラス体製造法に関する説明を行なう。

333 ノツシム (1344) 以下の粒度にした原料を高純度酸化物 Al_2O_3 および Ln_2O_3 を原料のモル比に混合し、 $3 \times 6 \times 6$ mm の円柱状の焼結体にした。この焼結体をチャックで握りし、その先端を右側のアーコプラスマフレームで溶解し、溶解物を内吸冷却装置のついた高速回転している「台のローターの間に渡しむくことによつて約 1 mm の厚さを有し直径約 4 mm の可視光線に対して透明な試料を作ることができる。この場合の Al_2O_3 と Ln_2O_3 とのモル比は、 Al_2O_3 / モルに対し Ln_2O_3 0.1 ~ 10 モルが好適である。勿論両者の純度の単位ではガラス体は得られていない。このようにして得られた試料がガラス体であるかどうかは偏光顕微鏡、X線回折及び電子顕微鏡によつて調べた。偏光顕微鏡を用いる方法では交叉

特開 50-25508 (2)

ニコル偏に試料を置き、オルソスコープ観察を行なつた。試料の斜いてあるステージを回転しても像のコントラストは変化は観察されなかつた。さらに偏光回折像、電子顕微鏡像ではハロー像しか観察できなかった。電子顕微鏡による明視野像では介在物は観察されなかつた。第 1 図に $Al-Ln-O$ 系における試料の電子顕微鏡像 (第 1 図 - 1) 及びその明視野像 (第 1 図 - 2) を示す。 $Al-Ln-O$ 系の試料を 1000 °C でいろいろな時間加熱することによつて結晶化する現象を X 線回折で調べた。その結果を第 2 図に示す。以上の観察結果より上記の装置で得られた試料はガラス体であることが同定された。このようなガラス体は $Al-Ln-O$ 系のあらゆる組成のところで得られた。前記 Ln で示す元素は La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu 及び Y である。作成したガラス体は可視光線に対して透明であり、又 Ln 元素は一般には 2 価で存在するのが特徴であるが $Al-Ln-O$ 系ガラス体の中で Ln が Sm, Eu, 及び Yb ではそれらの元素が 3 価で存在している

と思われる色彩を呈している。第 3 図に得られたガラス体を示す。

得られた $Ln-Al-O$ 系の透明なガラスの色彩は次の如くであつた。

$Ln-Al-O$	色
$La-Al-O$	無色
$Ce-Al-O$	無色
$Pr-Al-O$	薄い緑色
$Nd-Al-O$	薄い青色
$Sm-Al-O$	緑色
$Eu-Al-O$	黄褐色
$Gd-Al-O$	緑色
$Tb-Al-O$	無色
$Dy-Al-O$	灰色
$Ho-Al-O$	灰色
$Er-Al-O$	薄い桃色
$Tm-Al-O$	無色
$Yb-Al-O$	薄い褐色
$Lu-Al-O$	無色
$Y-Al-O$	無色

上記のガラス体製造装置を使用して $Al-Ln-O$ 系のみならずガラス状態になり難い酸化物及びその系において得られるガラス体は従来のガラス、 B_2O_3 , SiO_2 等の系よりなるガラスとは異なつた性質を持つことが予想され、光学的、電気的、磁気的性質の立場から配位原子間体其他工学的に各方面で非常に役立つものと思われる。

実施例

本発明セラミックスのガラス体製造は第 4 図に示す装置を使用する。以下図面を用いて説明を行なう。

1 はガラス体を作成するための焼結体原料チャックで炉中で上下に動作できる。2 は焼結体原料をガラス体を得るための試料は、333 ノツシム以下の粒度にした原料 Al_2O_3 と Ln_2O_3 例え Ln_2O_3 の粉末を適当なモル比に秤量した後、攪拌機でよく混合し $3 \times 6 \times 6$ mm の円柱状にプレス成形した。この円柱状物質を約 1000 °C で長時間大気中で焼結したものである。円柱状焼結体 3 を第 4 図に示すようなチャック 1 に装填し、先端がアルゴンア

プラズマフレームの中に入るように設置する。
 3はアルゴンアークプラズマフレーム（約3000℃以上の温度）を示し、約2500℃以上、好ましくは約3000℃以上である。4はアークプラズマノズルを示す。5は水で内部冷却してあるローラを示し、1000 rpm以上で回転し、左右に移動することによってガラス体の厚さを調整できる。調整体が溶解した瞬間約1000 rpmの速さで回転している2台のローラの間に入りローラからは約1μmの厚さを持つ透明なガラス体が得られた。得られたガラス体は両端が $\phi 4 \sim 100 \text{ mm}$ の大きさを有している。

なお、冷却槽の解明については図5図に示す。6は原料のかきとり部を示し7は作成したガラス体を示す。これをガラス体の受台8によって受ける。

図6図の9は回転駆動用モーターを示し、10は冷却部分に冷却水を流す入口を、11はその出口を示す。冷却水は前記入口10から入りローラ内部の周壁近く12に入りローラ表面を冷却

特開 昭50-25608(3)

する。若干温度の上つた水を輪槽の近く13から出口14へ出す。

なお、第6図に前記のアルゴンアークプラズマ発生装置の装置の構成図を示す。簡単に説明すると、15は保護ガスノズルで、保護ガス16としては、例えば、Ar 99.99%、H₂ 0.01%の混合ガスを使用する。16は溶射ヘッドであり、17はその冷却水である。18はプラズマガス（Ar）、19はシールドガス（一酸化炭素）、20は高周波、21がパイロフューズのための部材、22が溶射アークのための部材を示す。23はスイッチ、24はアークプラズマフレーム、25はローラ（+電極）を示す。

次にこの装置を用いて得られたガラス体を図7図に示してある。

このガラス体は純土加成分のすべておよびイットリウム元素（Y）で得られ、またU-Al₂O₃とLn₂O₃の殆んどすべてモル比のところで得られ、好ましくはU-Al₂O₃ / モルに対してLn₂O₃ 0.1 ~ 10モルである。ガラス体であることの同定は偏光顕微鏡、X線回折、電子線回折によって行なつた。

前記第1図にはAl-Ln-O系の典型的な例としてAl₂O₃ : Ln₂O₃ = 4 : 1で秤量して得られたガラス体の電子線回折像および顕微鏡像が示してある。使用した電子顕微鏡は日本電子社製のJEM 300 EXのものである。電子線回折像は加速電圧150 kVで撮影し、典型的なハロー像を示している。このハロー像から得られた試料がガラス体であることを示している。電子顕微鏡像は明視野像で63,500倍のものである。この像からこのガラス体には全く不純物が存在せず無欠陥の純粋なガラス体であることを示している。さらに偏光顕微鏡による観察で試料を回転してもコントラストに変化が全くないことから巨視的にも良質のガラス体であることを示している。また、図8図には、製造したガラス体を図に示すように時限露光した際、0.001μmによるスキャニングエレクトロン顕微鏡による観察結果であり、結晶化の様子を調べたものである。

以上述べたように、本発明によれば、ガラス状態をなすにいくAl₂O₃-Ln₂O₃系（但しLnは純土加元素およびイットリウム元素（Y）を示す）の

高融点酸化物において酸成分U-Al₂O₃、Ln₂O₃の何れか1物又は2物以上から成る酸成分を加えて成る混合物の溶解性をアークプラズマフレームにて約2500℃以上好ましくは約3000℃以上に加熱溶解せしめ、これを高周波回転ローラ間にて急冷せしめる等の急冷方法を用いることによつて、可視光線にて透明なセラミックスガラス体を連続的に得る高融点セラミックスのガラス体の製造方法を提供することができる。

以上主としてLn₂O₃としてLn₂O₃を取り上げ、かつアルゴンアークプラズマによる溶解体の急冷方法として、水冷式高速回転ローラを用いた多段階について述べたが、次にさらに他の酸化物としてLn₂O₃としてNd₂O₃を用い、急冷方法として図8図に示す如き水冷されたビストンとかなど（アンビル）などから製造された塊を用いた。

原料として用いるU-Al₂O₃およびNd₂O₃は共に純度として99.9%以上のものであり、また原料を用いる。両者のモル比、すなわちAl₂O₃ :

$\text{Ba}_2\text{O}_3 - x$: x は 1 と 10 の間の範囲にある。内径をよく粉砕混合し $1000/\text{cm}^2$ に加圧し、厚さ 1 mm 程度のペレットを成形する。このペレットを型枠中にて 1000°C で 1 時間焼結する。この焼結された試料のペレット 22 を図 7 に示す 0.5 mm のピストン 24 の中に置き、試料が溶融になるまでプラズマフレーム 23 によつて加熱される。プラズマフレーム 23 によつて加熱されながら冷却水 25 によつて冷却されるピストン 24 と側板のかたとと（アレンビル）26 とをスプリング 27 と炭酸石（図示せず）で締めさせ、両者の間に密んで溶融試料を急冷に冷却させる。なお、この場合前記プラズマフレーム 23 はプラズマトーチ 22 から放出される。

生成したガラス体は直径約 5 mm、厚さ約 1 mm で透光状態で透明である。 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ba}_2\text{O}_3 = 4 : 1$ の試料について得られたガラス体を偏光顕微鏡の方法で直径 20 mm 程度にオルソスコップ観察を行った。前記実施例におけると同様にステージを回転してもそのコントラストに変化はなかった。さらに X 線回折像、電子顕微鏡像ではハロー像しか

特開 昭50-25808(4)

観察できなかった。さらに電子顕微鏡による明視野像では介在物は観察されなかった。第 8 図は前記の $\text{Al}-\text{Ba}-\text{O}$ 系の試料ガラス体を 1000°C で 20 4 の時間アニーリングすることによつて結晶化する現象を X 線回折で調べた結果である（0.05 mm 151 フィルター）使用、ペルスの波長の分析）。以上の各試験から $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ba}_2\text{O}_3$ から得られた両方性材料はガラス体であることが同定された。

8 図面の簡単な説明

第 1 図 - 1 は $\text{Al}-\text{Ba}-\text{O}$ 系ガラス体の電子顕微鏡像（150 kV）、第 1 図 - 2 はその明視野像（ $\times 62500$ ）、第 3 図は $\text{Al}-\text{Ba}-\text{O}$ 系ガラスの結晶化の X 線回折法による測定結果、第 4 図は $\text{Al}-\text{Ba}-\text{O}$ 系ガラスの薄片の写真、第 5 図は不透明の一定割合に依るガラス体製造装置、第 6 図は第 5 図の冷却ローラー 1 の内部を一部切断して示す正面図、第 6 図は不透明に依るアルゴンアークプラズマ発生装置の要部を示す模式図、第 7 図は不透明の他の実施例に依るガラス体製造装置、第 8 図は同じく $\text{Al}-\text{Ba}-\text{O}$ 系ガラスの結晶化の X 線回折法による測定結

果を示す模式図である。

1...焼結体試料チャンツ、2...焼結炉、3...アルゴンアークプラズマフレーム、4...アークプラズマノズル、5...冷却ローラー、6...試料かきとり板、7...第 1 図ガラス体、8...ガラス体受台、9...モーター、10...冷却水入口、11...冷却水出口、12...内部焼結炉附近、13...内部冷却炉附近、14...保護ガスノズル、15...保持ガス、16...厚板ヘッド、17...冷却水、18...プラズマガス（Ar）、19...タンダスタン電極（陰極）、20...高周波、21...パイロコックスのたけの電極、22...冷却アークのたけの電極、23...スイッチ、24...アークプラズマフレーム、25...ローラー（+電極）、26...ピストン、27...かたと（アレンビル）、28...ペレット、29...プラズマフレーム、30...冷却水、31...スプリング、32...プラズマトーチ。

第 1 図 - 1



第 1 図 - 2



